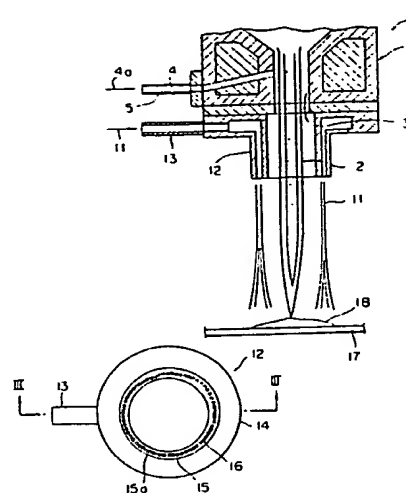


## (54) PLASMA THERMAL SPRAYING METHOD

(11) 63-206459 (A) (43) 25.8.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-39877 (22) 23.2.1987  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) NOBUHIKO KAWAMURA(2)  
 (51) Int. Cl. C23C4/12

**PURPOSE:** To form a thermally sprayed film which is dense and has excellent adhesive power, corrosion resistance and wear resistance by enclosing the circumference of a plasma flame with a shielding gas such as air at the time of subjecting powder of a high melting point material such as oxide ceramics to plasma thermal spraying.

**CONSTITUTION:** A shielding gas unit 12 is mounted on a spraying gun head 1 and the plasma flame 2 is injected from a flame nozzle 3 at the time of subjecting the powder of the high melting point oxide ceramics such as  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  or  $Y_2O_3$  to plasma thermal spraying. The powder 4 of said ceramics is simultaneously fed by a small amt. of a carrier gas 4a into the plasma flame 2 and the shielding gas 11 such as air introduced from an introducing pipe 13 in the side part of the shielding unit 12 is ejected in parallel with the flame 2 from many fine pores 16 provided at the bottom end face of the shielding unit 12 at the same speed as the speed of the flame 2. A reduced pressure state is thereby maintained around the flame 2. The thermally sprayed film 18 of the oxide ceramics having the high m.p. is thus formed on a material 17 for thermal spraying without lowering the temp. of the flame 2.

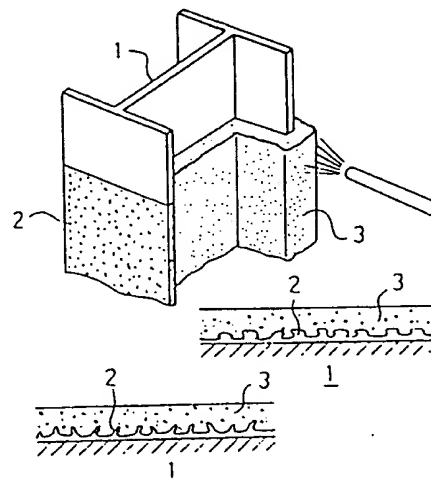


## (54) COATING TREATMENT FOR BASE MATERIAL SURFACE

(11) 63-206460 (A) (43) 25.8.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-40559 (22) 24.2.1987  
 (71) NIPPON KOGEN CONCRETE K.K. (72) GENJI ABE  
 (51) Int. Cl. C23C4/18, E04B1/64, E04B1/94, E04F13/02, E04G21/02

**PURPOSE:** To improve the peeling resistance of a coating material and painting material by thermally spraying a thermal spraying material consisting of metal, etc., onto the surface of a steel frame material, concrete body, etc., and further, coating the coating material or painting material thereon.

**CONSTITUTION:** The thermal spraying material consisting of the powder of metals such as stainless steel, Al, Cu and Zn or powder of ceramics such as  $Si_3N_4$  and SiC is thermally sprayed by a method for arc thermal spraying, plasma thermal spraying, etc., onto the surface of the steel frame material or concrete body 1 such as pillar or beam of a steel frame building to form a thermally sprayed film 2 thereon. Said thermal spraying material is welded onto the surface of the steel frame material, etc., 1 in the stage of projecting numerous fine granular lumps or acicular particles thereon. The cement type coating material such as cement concrete or cement mortar, or the high-polymer coating material 3 such as resin concrete or polymer cement concrete or an org. or inorg. paint layer 3 is blown to said surface. The concrete type coating layer and the paint layer are thus coated with high adhesive power to the surface of the steel frame material and concrete body via the thermally sprayed film 2.

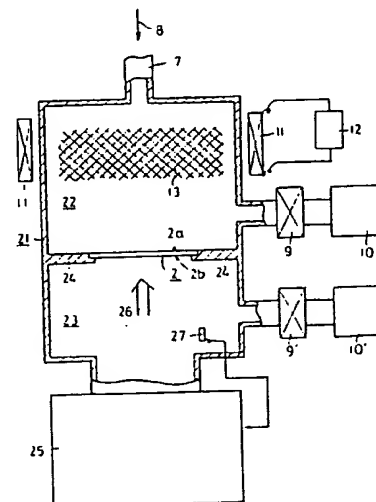


## (54) PLASMA OXIDATION OR NITRIDATION METHOD AND DEVICE USED THEREIN

(11) 63-206461 (A) (43) 25.8.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-38718 (22) 21.2.1987  
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> (72) MASAOKI SATO(1)  
 (51) Int. Cl. C23C8/36, H01L21/31, H01L21/316, H01L21/318

**PURPOSE:** To subject a sample of metal, etc., to plasma oxidation or nitridation at a high speed without contaminating the sample by a supporting electrode by electrifying the sample to positive potential by projection of gaseous cation on the sample from the rear thereof at the time of subjecting the sample to the plasma oxidation or nitridation.

**CONSTITUTION:** The sample 2 consisting of a semiconductor, metal, etc., is held in a plasma oxidation (or nitridation) chamber 21 by a holding means 24. Said chamber is segmented to a chamber 22 for plasma generation and projection and a chamber 23 for ion projection. The inside of the chamber 23 is evacuated by an exhaust pump 10' and the positive ions 26 of  $H_2$ , He, etc., from an ion generator 26 connected thereto are projected on the rear face 2b of the sample 2, by which the sample 2 is electrified to the positive charge. The inside of the chamber 22 is evacuated by an exhaust pump 10 and thereafter, gaseous  $O_2$  (or  $N_2$ ) 8 is introduced from a gas supply pipe 7 into the chamber. The gas is excited by the electromagnetic wave from a coil 11 connected to a high-frequency power supply 12 and is thereby converted to the plasma. The  $O_2$  (or  $N_2$ ) plasma 13 having a negative charge, is thus generated and is projected on the sample surface 2a having the positive potential, by which the sample surface is oxidized. Since there are no electrodes for supporting the sample 2, the contamination of the sample by the electrode material is obviated and the oxidation (nitridation) speed is freely controllable by regulating the current value of the positive ions 26.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-206461

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 8/36  
H 01 L 21/31  
21/316  
21/318

識別記号

庁内整理番号

7371-4K  
6708-5F  
6708-5F  
6708-5F

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月25日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ酸化または窒化法及びそれに使用する装置

⑯ 特 願 昭62-38718

⑰ 出 願 昭62(1987)2月21日

⑱ 発 明 者 佐 藤 政 明 神奈川県厚木市森の里若宮3番1号 日本電信電話株式会社  
社厚木電気通信研究所内⑲ 発 明 者 有 田 睦 信 神奈川県厚木市森の里若宮3番1号 日本電信電話株式会社  
社厚木電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 田中 正治

## 明 細 書

1. 発明の名称 プラズマ酸化または窒化法  
及びそれに使用する装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 半導体または金属でなる試料の裏面に正イオンを照射させている状態で、上記試料の表面に、酸素または酸素を含むガスまたは窒素または窒素を含むガスのプラズマを照射させることによって、上記試料の表面を酸化または窒化させることを特徴とするプラズマ酸化または窒化法。

2. プラズマ発生・照射用室と、イオン照射用室と、半導体または金属でなる試料をその表面及び裏面が上記プラズマ発生・照射用室及び上記イオン照射用室にそれぞれ臨むように保持させる試料保持手段とを有するプラズマ酸化または窒化用室と、

上記プラズマ発生・照射用室内に、酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスを供給する手段と、

上記プラズマ発生・照射用室に導入される酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスをプラズマ化させる手段と、

上記プラズマ発生・照射用室を排気する手段と、

上記イオン照射用室内に正イオン発生手段からの正イオンを照射させる手段と、

上記イオン照射用室を排気する手段とを有することを特徴とするプラズマ酸化または窒化用装置。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体または金属でなる試料の表面を、酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスのプラズマの照射によって、酸化または窒化させるプラズマ酸化または窒化法、及びそれに使用するプラズマ酸化または窒化用装置に関する。

従来の技術

従来、第2図を伴って次に述べるプラズマ

酸化法が提案されている。

すなわち、プラズマ酸化用室1内に、半導体または金属でなる試料2を、プラズマ酸化用室1の下部に配されている電極板3上において、これを電気的に良好に接触させ、そして、試料2を、必要に応じて、電極板3下に配されたヒータ4によって加熱し、また、電極板3と、プラズマ酸化用室1の上方位置に試料2と対向して配された他の電極板5との間に、直流電源6を、電極板3側が正になる極性で接続している状態で、プラズマ酸化用室1を、その下部から、それにバルブ9を介して連結している排気用ポンプ10を用いて排気させながら、プラズマ酸化用室1内に、その上方から、ガス供給管7を介して、酸素8を供給し、その酸素8を、プラズマ酸化用室1の上部の周りに配され且つ高周波電源12に接続されている電磁波発生用コイル11から輻射される電磁波によって励起させてプラズマ化し、その酸素のプラズマ13を試料2に照射させ、これによって、試料2の表面

励起させてプラズマ化し、その酸素のプラズマ13を、試料2の一方の面(裏面)2bに照射させ、一方試料2の他方の面(裏面)2aにプラズマ13の拡散によって得られているプラズマ13'を照射させ、これによって、試料2の表面2a及び裏面2bを酸化させる。

以上が、従来提案されているプラズマ酸化法その他の例である。

#### 発明が解決しようとする問題点

第2図に示す従来のプラズマ酸化法の場合、試料2を、それに直流電源6から、正電位を与えられている状態で、酸素のプラズマ13を照射したとき、酸素のプラズマ13を構成している負の酸素イオンが、試料2内にそれに与えられている正電位の値に応じた速度で引込まれ、その負の酸素イオンによって、試料2の材料である半導体または金属が酸化する、という機構を利用して、試料2の表面を酸化させている。

このため、直流電源6の電圧を調整することによって、試料2の表面の酸化速度を比較的容

易に酸化させる。

以上が、従来提案されているプラズマ酸化法の一例である。

また、従来、第3図を伴って次に述べるプラズマ酸化法も提案されている。

なお、第3図において、第2図との対応部分には同一符号を付している。

すなわち、プラズマ酸化用室1内に、半導体または金属でなる試料2を、保持具14を用いて直立して配し、そして、プラズマ酸化用室1を、その側部から、それにバルブ9を介して連結している排気用ポンプ10を用いて排気させながら、プラズマ酸化用室1内に、試料2からみて、バルブ9を連結している側とは反対側の側部から、ガス供給管7を介して、酸素8を供給し、その酸素8を、プラズマ酸化用室1の試料2が配されている位置に対応している位置からガス供給管7側までの間の部の周りに配され且つ高周波電源12に接続されている電磁波発生用コイル11から輻射される電磁波によって

易に制御することができ、よって、その酸化によって試料2の表面に形成される酸化物層の厚さを比較的容易に制御することができる。

しかしながら、第2図に示す従来のプラズマ酸化法の場合、試料2に正電位を与えるために、試料2を電極板3に接触させる必要がある。

このため、試料2が電極板3の材料によって汚染されるおそれを有していた。

また、試料2を、その全域に亘って各部均一に、電極板3に接触させるのに困難を伴うため、試料2に、その全域に亘って各部均一な正電位を与えることが困難であり、このため、試料2の表面を各部均一な厚さに酸化させることが困難である、という欠点を有していた。

また、第3図に示す従来のプラズマ酸化法の場合、試料2の裏面2bに酸素のプラズマ13を照射させ、また、試料2の表面2aにプラズマ13の拡散によって得られているプラズマ13'を照射させるとき、プラズマ13'のポテンシャルがプラズマ13に比し低いので、試料

2が、それに直流電源からなんらの電位も与えていないにもかかわらず、試料2の裏面2bがプラズマ13に対して負に帯電し、試料2の表面2aがプラズマ13'に対し正に帯電している状態になっているため、試料2の裏面2b側にはプラズマ13を構成している正の酸素イオンが引込まれ、また、試料2の表面2a側にはプラズマ13'を構成している負の酸素イオンが引込まれ、よって、それら正及び負の酸素イオンによって、試料2の裏面2bおよび表面2a側が、それらの材料である半導体または金属が酸化する、という機構を利用して、試料2の表面2a及び裏面2bを酸化させている。なお、この場合、試料2の表面2aが、裏面2bに比し厚く酸化される。

このため、第3図に示す従来のプラズマ酸化法の場合、試料2を、第2図で上述した従来のプラズマ酸化法の場合のように電極板3に接触させる、という必要がない。従って、第2図で上述した従来のプラズマ酸化法の場合のように、

よって、本発明は、第2図及び第3図を伴って上述した従来のプラズマ酸化法について上述したような欠点のない、新規なプラズマ酸化または窒化法、及びそれに使用する新規なプラズマ酸化または窒化用装置を提案せんとするものである。

本発明によるプラズマ酸化または窒化法は、半導体または金属となる試料の裏面に正イオンを照射させている状態で、上記試料の表面に、酸素または酸素を含むガスまたは窒素または窒素を含むガスのプラズマを照射させることによって、試料の表面を酸化または窒化させる、というものである。

また、本発明によるプラズマ酸化または窒化用装置は、プラズマ発生・照射用室と、イオン照射用室と、半導体または金属となる試料をその表面及び裏面がプラズマ発生・照射用室及びイオン照射用室にそれぞれ臨むように保持させる試料保持手段とを有するプラズマ酸化または窒化用室と、プラズマ発生・照射用室内に、酸

試料2が電極板3の材料によって汚染される、というおそれを有しない。

しかしながら、第3図に示す従来のプラズマ酸化法の場合、電磁波発生用コイル11に供給する高周波電流を制御することによって、その電磁波発生用コイルから輻射される電磁波のエネルギーを調整すれば、試料2の表面2a及び裏面2bを照射するプラズマ13及び13'のポテンシャルを制御できないでもないから、試料2の表面2a及び裏面2bの酸化速度を全く制御し得ないということはできないが、その制御を再現性よく、効果的に、容易に行うことがきわめて困難である。

このため、試料2の表面2a及び2bの酸化によってそれら表面上に形成される酸化物層の厚さを、再現性よく、容易に制御することができないとともに、それら酸化物層を比較的厚い厚さに形成することができない、という欠点を有していた。

#### 問題点を解決するための手段

素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスを供給する手段と、プラズマ発生・照射用室に導入される酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスをプラズマ化させる手段と、プラズマ発生・照射用室を排気する手段と、イオン照射用室内に正イオン発生手段からの正イオンを照射させる手段と、イオン照射用室を排気する手段とを有する、という構成を有する。

#### 作用・効果

本発明によるプラズマ酸化または窒化法によれば、試料の裏面に正イオンを照射させている状態で、試料の表面に、酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスのプラズマを照射させたとき、酸素または酸素を含むガス、または窒素または窒素を含むガスのプラズマを構成している負の酸素または酸素イオンが、試料内に、その裏面側を照射している正イオンの電流値に応じた速度と流量で引込まれ、その負の酸素または酸素イオンによって、試料の

材料である半導体または金属が、酸化または窒化するという機構で、試料の表面が酸化または窒化する。

この場合、試料を、第2図で上述した従来のプラズマ酸化法の場合のように電極板に接触させる、という必要がない。

このため、第2図で上述した従来のプラズマ酸化法の場合のように、試料が電極板の材料によって汚染される、というおそれを有しない。

また、上述したように、本発明によるプラズマ酸化または窒化法によれば、上述した機構で試料の表面が酸化または窒化するとき、試料の裏面に照射する正のイオンの電流値は、これを容易に調整することができる。

このため、試料の表面の酸化または窒化の速度を比較的容易に制御することができ、よって、その酸化または窒化によって形成される酸化物層または窒化物層の厚さを容易に制御することができる。

て配し、そして、イオン照射用室23を、その側部から、それにバルブ9'を介して連結している排気用ポンプ10'を用いて排気させながら、イオン照射用室23内に、その下方から、そのイオン照射用室23に連結している、それ自体は告知の例えば水素、ヘリウムの正イオンを発生する正イオン発生装置25からの正イオン26を供給して、その正イオン26を試料2の裏面2bに照射させている状態で、プラズマ発生・照射用室22を、その下部から、それにバルブb u 9を介して連結している排気用ポンプ10を用いて排気させながら、プラズマ発生・照射用室22内に、その上方から、ガス供給管7を介して、酸素8を供給し、その酸素8をプラズマ発生・照射用室22の上部の周りに配され且つ高周波電源12に接続されている電磁波発生用コイル11から輻射される電磁波によって励起させてプラズマ化し、その酸素のプラズマ13を試料2の表面2aに照射させ、これによって、試料2の表面2aを酸化させる。

また、本発明によるプラズマ酸化または窒化用装置によれば、それを用いて、試料の表面を、本発明によるプラズマ酸化または窒化法で上述した優れた作用・効果を以って、酸化または窒化させることができる。

#### 実施例

次に、第1図を伴って、本発明によるプラズマ酸化または窒化法の実施例、及びそれに使用する本発明によるプラズマ酸化または窒化用装置の実施例を、その本発明によるプラズマ酸化または窒化用装置の実施例を用いた本発明によるプラズマ酸化法の実施例で述べよう。

プラズマ発生・照射用室22と、イオン照射用室23とを有するプラズマ酸化または窒化用室21内に、半導体または金属でなる試料2を、適当な試料保持手段24によって、表面2a及び裏面2bがそれぞれプラズマ発生・照射用室22及びイオン照射用室23に臨むように且つ試料2によってプラズマ発生・照射用室22及びイオン照射用室23が分離するように保持し

なお、この場合、プラズマ発生・照射用室21のイオン照射用室23内に配されたイオン検出器27によって、正イオン26による試料2の裏面2bの照射量を検出し、その検出出力によって、正イオン発生装置25からイオン照射用室23内に供給されて試料2の裏面2bを照射する正イオン26の電流量を制御する。

以上が本発明によるプラズマ酸化法の実施例である。

このような本発明によるプラズマ酸化法によれば、試料2の裏面2bに正イオン26を照射させている状態で、試料2の表面2aに酸素のプラズマ13を照射させたととき、酸素のプラズマ13を構成している負の酸素イオンが、試料2内に、その裏面2bを照射している正イオン26の電流値に応じた速度と流量で引込まれ、この負の酸素イオンによって、試料2の材料である半導体または金属が酸化するという機構で、試料2の表面2aが酸化する。

この場合、試料2を、第2図で上述した従来

のプラズマ酸化法の場合のように電極板に接触させる、という必要がない。

このため、第2図で上述した従来のプラズマ酸化法の場合のように、試料2が電極板の材料によって汚染される、というおそれを有しない。

また、上述したように、本発明によるプラズマ酸化法によれば、上述した機構で試料2の表面2aが酸化または窒化するとき、試料2の裏面2bに照射する正イオン26の電流値は、これを正イオン発生装置25によって、容易に調整することができる。

このため、試料2の表面2aの酸化速度を比較的容易に制御することができ、よって、その酸化によって形成される酸化物層の厚さを容易に制御することができる。

なお、上述において、本発明によるプラズマ酸化法において、酸素を用いた場合につき述べたが、酸素を含んだガスを用いて、上述の同様の作用、効果が得られることは明らかであろう。

また、上述においては、本願第1番目の発明

によるプラズマ酸化法を述べたが、上述した本願第1番目の発明によるプラズマ酸化法において、それに用いる酸素に代え、窒素またはアンモニアガスのような窒素を含んだガスを用いることによって、本発明によるプラズマ窒化法とすることもでき、その他、本発明の精神をだつすることなしに、種々の変型、変更をなしうるであろう。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明によるプラズマ酸化または窒化法、及びそれに使用するプラズマ酸化または窒化用装置の実施例を示す略線図である。

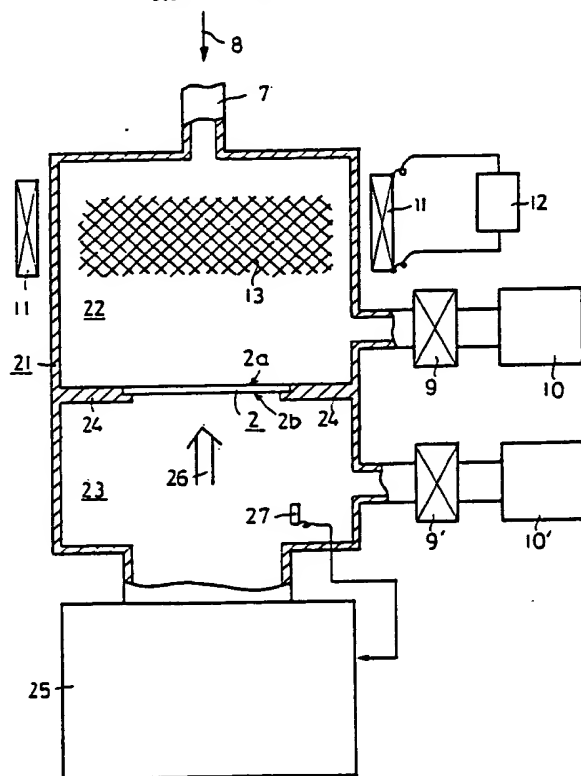
第2図、及び第2図は、それぞれ従来のプラズマ酸化法を示す略線図である。

出願人 日本電信電話株式会社

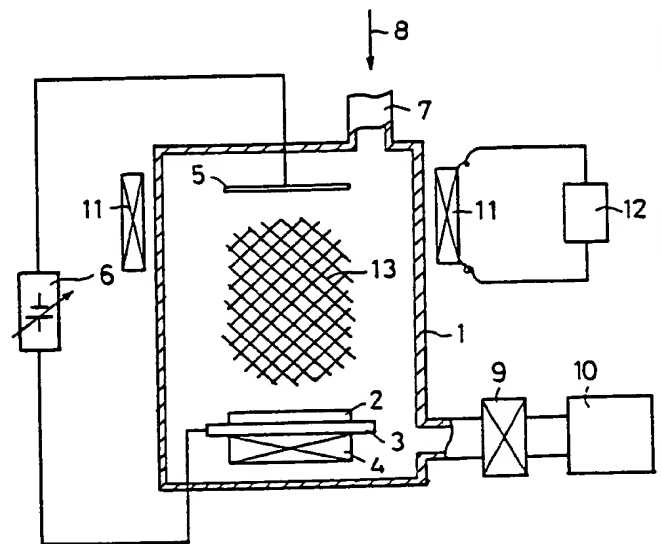
代理人 介理士 田中正治



第1図



第2図



手続補正書 (方式)

昭和62年 5月1日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示 特願昭62-038718号  
2. 発明の名称 プラズマ酸化または窒化法及びそれに使用する装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

名 称 (422) 日本電信電話株式会社

代表者 真 藤 恒

4. 代 理 人

住 所 〒102 東京都千代田区麹町5丁目

7番地 秀和紀尾井町TBR 820号

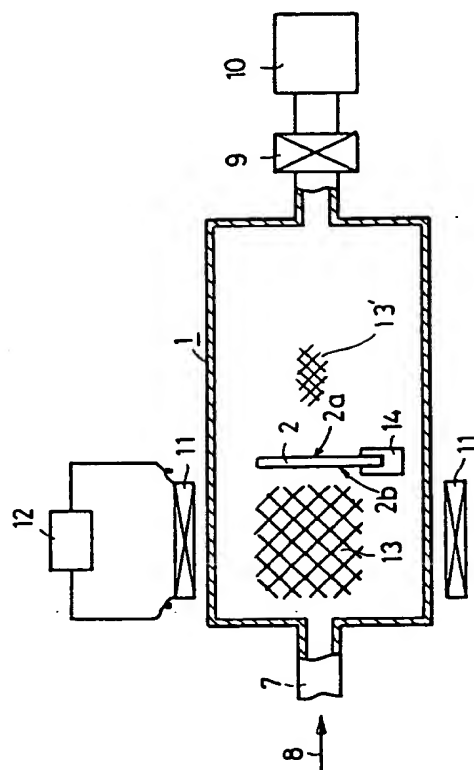
電話 03-230-4644

氏 名 (6445) 弁理士 田 中 正 治

5. 補正命令の日付 昭和62年 4月28日 (発送日)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の



8. 補正の内容

- (1) 明細書中、第16頁13行の「第2図、及び第2図は、」とあるのを「第2図、及び第3図は、」と訂正する。

以 上